

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319191

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

C30B 15/20
C30B 15/08
C30B 15/34
C30B 29/30
C30B 29/60

(21)Application number : 08-029078

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 16.02.1996

(72)Inventor : IMAEDA MINORU
HONDA AKIHIKO
IMAI KATSUHIRO

(30)Priority

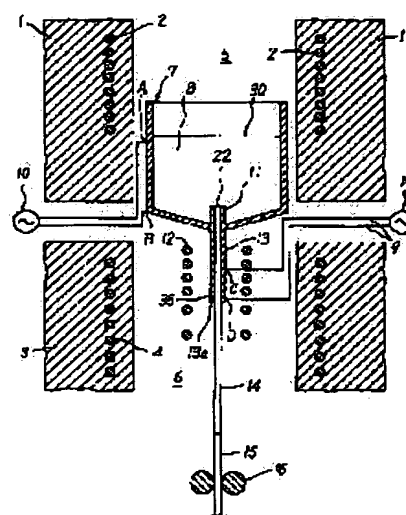
Priority number : 07 62585 Priority date : 22.03.1995 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF OXIDE SINGLE CRYSTAL AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing an oxide single crystal by a μ -pulling down method, capable of forming the good oxide single crystal by continuously pulling it down in spite of enlarging the size of a crucible or increasing the amount of its raw material.

CONSTITUTION: This method for producing an oxide single crystal comprises melting the raw material of the oxide single crystal in a crucible 7, contacting a seed crystal 15 to the molten material 8 and growing the oxide single crystal 14 while pulling the molten material down by a μ -pulling down method. The device equipping a crucible 7 and a nozzle part 13 extended from the crucible 7, and installing a single crystal growing part 35 at the bottom end of the crucible 7, is used. The temperatures at the crucible 7 and the crystal growing part 35 are independently regulated each other.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319191

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) IntCl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	15/20		C 3 0 B	15/20
	15/08			15/08
	15/34			15/34
	29/30	7202-4G		29/30
		7202-4G		C
				A

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-29078

(22) 出願日 平成8年(1996)2月16日

(31) 優先権主張番号 特願平7-62585

(32) 優先日 平7(1995)3月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区須田町2番56号

(72) 発明者 今枝 美能留

愛知県名古屋市長区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 本多 昭彦

愛知県名古屋市長区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 今井 克宏

愛知県名古屋市長区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

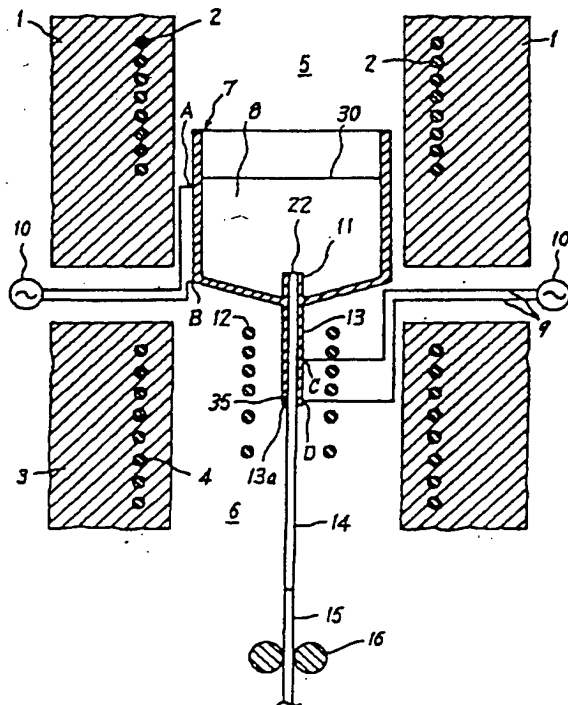
(74) 代理人 井理士 杉村 暁秀 (外4名)

(54) 【発明の名称】 酸化物単結晶の製造方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 μ 引下げ法によって酸化物単結晶を製造するのに際して、ルツボの大きさを大型化し、あるいは原料の量を増大させても、良好な酸化物単結晶を連続的に引き下げて形成できるようにすることである。

【解決手段】 酸化物単結晶の原料をルツボ7内で熔融させ、熔融物8に対して種結晶15を接触させる。 μ 引下げ法によって、熔融物を引下げながら酸化物単結晶14を育成する。ルツボ7と、ルツボ7から延びるノズル部13とを備えており、ノズル部13の下端に単結晶育成部35が設けられている製造装置を使用する。ルツボ7と単結晶育成部35とを、互いに独立に温度制御する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物単結晶の原料をルツボ内で溶融させ、この溶融物に対して種結晶を接触させ、前記溶融物を下方へと向かって引下げながら前記酸化物単結晶を育成する、酸化物単結晶の製造方法であって、前記ルツボと、このルツボから延びるノズル部とを備えており、このノズル部の先端に下方向を向いた単結晶育成部が設けられている製造装置を使用し、前記ルツボと前記単結晶育成部とを互いに独立に温度制御することを特徴とする、酸化物単結晶の製造方法。

【請求項2】 前記単結晶育成部における前記溶融物の環境に対して、重力よりも表面張力の方が支配的であることを特徴とする、請求項1記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項3】 前記ルツボから前記ノズル部が下方向へと向かって延びており、前記ノズル部の下端部に前記単結晶育成部が設けられていることを特徴とする、請求項1または2記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項4】 前記ルツボの側面に前記ノズル部が設けられており、かつ前記ノズル部の一部が前記ルツボと前記ノズル部との結合部分よりも上方向へと延びていることを特徴とする、請求項1または2記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項5】 前記ノズル部の先端面の高さを0としたときの前記ルツボ内の前記溶融物の液面の高さを、-10mm以上、50mm以下とすることを特徴とする、請求項4記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項6】 前記ノズル部から連続的に前記溶融物を引下げながら、前記ルツボに対して定期的または連続的に前記原料を供給することによって、連続的に前記酸化物単結晶を育成することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項7】 前記ノズル部の先端に前記単結晶プレートの横断面に対応する平面形状の平坦面を形成し、このノズル部に複数列の溶融物流通孔を形成し、各溶融物流通孔から同時に前記溶融物を引き下げ、各流通孔から引き下げられた溶融物を前記平坦面に沿って一体化することによって前記単結晶プレートを形成することを特徴とする、請求項1～6のいずれか一つの請求項に記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項8】 前記酸化物単結晶が固溶体単結晶であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一つの請求項に記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項9】 前記酸化物単結晶が、偏析のある酸化物単結晶であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一つの請求項に記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項10】 酸化物単結晶の原料をルツボ内で溶融させ、この溶融物に対して種結晶を接触させ、前記溶融物を下方へと向かって引下げながら前記酸化物単結晶を育成する、酸化物単結晶の製造装置であって、前記ルツボ

2

と、このルツボから延びるノズル部と、このノズル部の下端に設けられている単結晶育成部と、前記ルツボと前記単結晶育成部とを互いに独立に温度制御する加熱機構とを備えていることを特徴とする、酸化物単結晶の製造装置。

【請求項11】 前記ルツボの側面に前記ノズル部が設けられており、前記ノズル部の一部が前記ルツボと前記ノズル部との結合部分よりも上方向へと延びていることを特徴とする、請求項10記載の酸化物単結晶製造装置。

10 【請求項12】 前記ルツボが収容されている溶融炉と、前記単結晶育成部が設けられている育成炉とを断熱する断熱壁を備えており、この断熱壁に設けられた貫通穴に前記ノズル部が挿通されていることを特徴とする、請求項11記載の酸化物単結晶の製造装置。

【請求項13】 前記ノズル部の内径が0.5mm以下であることを特徴とする、請求項10～12のいずれか一つの請求項に記載の酸化物単結晶の製造装置。

【請求項14】 前記ルツボおよび前記ノズル部が導電性材料によって形成されており、前記ルツボに対して電力を供給することによってこのルツボを発熱させる通電機構と、前記ノズル部に対して電力を供給することによってこのノズル部を発熱させる通電機構とを備えており、前記ルツボの通電機構と前記ノズル部の通電機構とが分離されていることを特徴とする、請求項10～12のいずれか一つの請求項に記載の酸化物単結晶の製造装置。

【請求項15】 前記ノズル部の通電機構としての交流電源を備えていることを特徴とする、請求項14記載の酸化物単結晶の製造装置。

【請求項16】 前記ノズル部を高周波誘導によって発熱させるための高周波加熱機構を備えていることを特徴とする、請求項14記載の酸化物単結晶の製造装置。

【請求項17】 前記ルツボが導電性材料によって形成されており、前記ノズル部を包囲するように抵抗発熱材が設置されており、前記ルツボに対して電力を供給することによって発熱させる通電機構と、前記抵抗発熱材に対して電力を供給することによってこの抵抗発熱材を発熱させる通電機構とを備えており、前記ルツボの通電機構と前記抵抗発熱材の通電機構とが分離されていることを特徴とする、請求項10～13のいずれか一つの請求項に記載の酸化物単結晶の製造装置。

【請求項18】 前記ノズル部が、一对の耐食性部材の接合体からなり、少なくとも一方の前記耐食性部材の表面に溝が形成されており、この溝によって前記溶融物の流通孔が形成されていることを特徴とする、請求項10～13のいずれか一つの請求項に記載の酸化物単結晶の製造装置。

【請求項19】 前記ノズル部の先端に前記単結晶プレートの横断面に対応する平面形状の平坦面が形成されており、このノズル部に複数列の溶融物流通孔が形成されており、各溶融物流通孔の各開口が前記平坦面に面してい

50

3

ることを特徴とする、請求項10～13のいずれか一つの請求項に記載の酸化物単結晶の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化物単結晶の製造方法およびその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、酸化物単結晶を育成する方法として、いわゆるμ引下げ法によって単結晶ファイバーを形成する方法が注目を集めている。「電総研ニュース」1993年7月号(522号)の4～8頁、特開平4-280891号公報、特開平6-345588号公報には、この方法によってニオブ酸・カリウム・リチウム($K_{2-x}Li_{2-2x}Nb_{5-x}O_{15-x}$ 、以下、KLNと記載する。)等の単結晶ファイバーを育成した経緯が、開示されている。

【0003】「電総研ニュース」の前記記事によれば、白金製のセルないしルツボに電力を供給し、抵抗加熱する。このセルの底部に、熔融液の引出し口を形成し、この引出し口の中に、融液フィーダーと呼ばれる棒状体を挿通し、これによって熔融液の引出し口への供給量と、固相液相界面の状態とを共に制御する。熔融液引出し口の口径、フィーダーの太さ、引出し口からのフィーダーの突出長さ等を調整することによって、細径のKLN単結晶ファイバーを連続的に形成している。このμ引下げ法によれば、直径1mm以下の単結晶ファイバーを形成でき、熱歪みの低減、熔融液内の対流の制御、単結晶ファイバーの直径の制御を容易に行うことができ、特に青色第二高調波発生用に適した小型の高品質単結晶を生産できるという特徴を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記のμ引下げ法によってKLN単結晶ファイバー等を量産するために、研究を重ねていた。量産技術として最も重要なことは、ルツボの規模を大きくして多量の熔融物を処理すること、およびこのルツボから単結晶ファイバーを長く連続的に引き下げるようにすることである。そこで、本発明者は、ルツボに投入する粉末の量を5g程度にまで増量し、これに合わせてルツボを大きくし、このルツボに電力を供給して発熱させ、原料粉末をルツボ内で熔融させて、マイクロ引下げ法を実施してみた。

【0005】ところが、このようにルツボの規模を大きくし、粉末の熔融量を増大させると、引出し口から熔融物を引き下げて単結晶を形成することが、きわめて困難であることが判明してきた。具体的には、ルツボを設置している炉の温度を900℃以下に低く設定し、主としてルツボへの通電によってルツボ内の粉末を熔融させると、引出し口付近での結晶成長が良好には行われなかった。即ち、ルツボに供給する電力を大きくすると、熔融液が引出し口で熔融し、結晶化せず、この電力を小さく

4

すると、今度は引出し口付近で固体化してしまい、熔融液を引き出せなくなった。

【0006】前記した炉の温度を900℃よりも高くすると、今度はルツボの全体が、炉からの輻射熱のために大きく加熱され、引出し口付近での温度勾配が非常に少なくなるために、やはり連続的に結晶成長を行わせることはできなかった。

【0007】本発明の課題は、μ引下げ法によって酸化物単結晶を製造するのに際して、ルツボの大きさを大型化し、あるいは原料の量を増大させても、良好な酸化物単結晶を連続的に引き下げて形成できるようにすることである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る酸化物単結晶の製造方法は、酸化物単結晶の原料をルツボ内で熔融させ、この熔融物に対して種結晶を接触させ、熔融物を下方へと向かって引下げながら酸化物単結晶を育成するのに際して、ルツボと、ルツボから延びるノズル部とを備えており、このノズル部の先端に下方向を向いた単結晶育成部が設けられている製造装置を使用し、ルツボと単結晶育成部とを互いに独立に温度制御することの特徴とする。

【0009】また、本発明に係る酸化物単結晶の製造装置は、酸化物単結晶の原料をルツボ内で熔融させ、この熔融物に対して種結晶を接触させ、熔融物を下方へと向かって引下げながら酸化物単結晶を育成するのに際して、ルツボと、このルツボから延びるノズル部と、このノズル部の下端に設けられている単結晶育成部と、ルツボと単結晶育成部とを互いに独立に温度制御する加熱機構とを備えていることを特徴とする。

【0010】本発明者は、酸化物単結晶のμ引下げ法による量産技術を確立するべく、ルツボを大型化するための研究を続けていたが、この過程で、ルツボを大型化すると共に、このルツボから延びるノズル部を別に備え、このノズル部の下端に単結晶育成部を設け、ルツボと単結晶育成部とを互いに独立に温度制御することに想到した。

【0011】この結果、ルツボで熔融する粉末の量を5g以上といった多量にし、これに合わせてルツボの容積を大きくしても、酸化物単結晶を連続的に容易に引き下げうることを見だし、本発明に到達した。

【0012】こうした作用効果が得られた理由は、おそらく、ルツボ自体に熔融物の引出し口を設けるのではなく、ルツボにノズル部を設け、ノズル部の先端に単結晶育成部を設けることによって、ルツボにおける熔融物が発生する熱量の影響を単結晶育成部が直接受けにくいようにし、これと同時に単結晶育成部とルツボとを別々に温度制御することによって、単結晶育成部付近における温度勾配を大きくすることができたからと、考えられる。

5

【0013】従来のように、ルツボの底に引出し口を設け、この引出し口から直接に熔融物を引き出すという形態では、引出し口付近に対するルツボおよびその中の熔融物の熱的影響によって、引出し口付近で良好な固相液相界面を形成することができなかったものであろう。

【0014】しかも、本発明によれば、単に多量の粉末を熔融させて、ノズル部の下端部から連続的に引き出すことができるというだけではない。本発明者は、従来の単結晶製造装置を使用し、しかしそのルツボ内の粉末の量は300~500mg程度に抑えて、KLN単結晶ファイバーを連続的に引き出した。そして、その組成を精密に測定してみた。この結果、組成として1.0mol%程度の変動が生じていたことを発見した。

【0015】これに対して、本発明の製造方法によれば、ルツボ内で熔融する原料粉末の量を30~50g程度にまで増大させた場合でも、KLN単結晶ファイバーにおける組成の変動が、わずかに0.01mol%以下という驚くべき精度にまで減少していたことを発見した。このように、本発明の製造方法および装置によれば、単結晶の組成の均一性を向上させるという観点から、従来のμ引下げ法と比較しても、驚くべき高精度を実現することができた。

【0016】

【発明の実施形態】更に、本発明者は、上記した製造装置を使用して、単結晶育成部における熔融物の状態と単結晶の物性について研究した。この結果、単結晶育成部の環境に対して、重力よりも表面張力の方が支配的である場合には、きわめて組成の変動の少ない良好な酸化物単結晶を、連続的に引き出しうることを見いだした。これによって、良好な固相液相界面が形成されるからと思われる。

【0017】このように、単結晶育成部において表面張力の方が重力よりも支配的な条件を生じさせるためには、ノズル部内の熔融物に加わる重力を減少させる機構を設けることが有効である。

【0018】本発明者は、このような機構について検討したが、特にノズル部の内径を0.5mm以下とすることによって、ノズル部内において、熔融物に加わる重力よりも表面張力の方が支配的な条件を生成でき、ノズル部の先端開口において均一なメニスカスを形成できることを確認した。

【0019】ただし、このノズル部の内径が0.01mm未満であると、単結晶の育成速度が小さくなりすぎるので、量産の観点からノズル部の内径を0.01mm以上とすることが好ましい。ノズル部の最適な内径は、0.01~0.5mmの範囲内で、熔融物の粘性、表面張力、比重、単結晶の育成速度等によって若干変動する。

【0020】更に、本発明者は、この点について追求した結果、次のような知見を得るに至った。即ち、従来の

6

μ引下げ法においては、ルツボの規模が小さいので、単結晶ファイバーを連続的に引き下げることができたと考えられるが、これは、ルツボ内の熔融物の量が少なく、熔融物がルツボの壁面に対して、その表面張力によって張りつくことから、引出し口へと加わる重力が相対的に小さくなっていたために、ある程度は均質な固相液相界面が形成されたものと推定できる。しかし、ルツボの寸法を大きくすると、引出し口付近において表面張力が支配的な条件が失われたものと推定される。

【0021】更に、本発明においては、単結晶育成部付近において、ノズル部をその長さ方向に見たときの温度勾配を大きくすることが容易である。これによって、ノズル部内を流下してきた熔融物を急速に冷却できる。

【0022】従って、本発明は、固溶体単結晶を製造する場合に、特に適している。固溶体単結晶においては、平衡条件では組成比率が変動していく性質がある。従来のμ引下げ法を使用した場合には、引出し口付近では平衡条件なので、ちょっとした温度変化や固体化の速度の変化によって、固溶体の組成が変動していたが、こうした原因によるものと考えられる。これに対して、本発明の方法および装置によれば、単結晶育成部付近での急速冷却が可能なので、熔融物の組成を保持することができる。

【0023】このような固溶体としては、例えば、 $K_{1-x}Li_{2-2x}(Ta_{1-x}Nb_{1-x})_{1-x}O_{16-x}$ 、 $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$ を中心としたタングステンブロンズの構造やMn-Znフェライトを例示することができる。

【0024】更に、上記した理由から、組成偏析する酸化物単結晶を製造することができる。例えば、 $LiNbO_3$ に対してネオジムを固溶させる場合、その偏析係数が1でないことによって、熔融物の組成におけるネオジムの量よりも少ない量のネオジムしか単結晶中に入らない。例えば、熔融物内では1.0モル程度のネオジムが含有されていても、単結晶中には0.3モル程度しか入らない。しかし、本発明によれば、前記したように熔融物をノズル部内で急速に冷却することによって、偏析を招くことなく、熔融物の組成と同様の組成を有する単結晶を製造することができる。これは、他のレーザー単結晶、例えば、Nd、Er、Ybによって置換されたYAG、Nd、Er、Ybによって置換されたYVO₄に対しても、適用することができる。

【0025】本発明者は、更に検討を進めた結果、次の知見を得た。即ち、種々の内径を有するノズル部を白金によって形成し、実際にKLN等の単結晶の育成実験を行った。この結果、ルツボ内の熔融物の量が多い場合には、ノズル部の先端面から熔融液の垂れが発生し、ファイバー等の育成が困難な場合があった。例えば、熔融物の液面の高さ(ルツボの底面からの高さ)を30mm以上、更には50mm以上に大きくした場合には、ノズル

10

20

30

40

50

7.

部の内径を0.2~0.5mmまで小さくしても、ノズル部の先端面から液垂れが発生した。

【0026】このように特にルツボ内に収容する原料を増加させても、安定して酸化物単結晶を量産できるようにするためには、ルツボの側面にノズル部を設け、ノズル部の一部を、ルツボとノズル部との結合部分よりも上方向へと延びるように成形することができる。これによって、酸化物単結晶の引下げを最も安定して実施できるように、ノズル部の先端面の高さと同様の液面の高さとの差を設定する。

【0027】ノズル部の先端面の高さと同様の液面の高さとの差をどのように設定すれば最適な育成条件が得られるかは、結晶の物性(粘性、融点等)、炉体構造(温度分布等)、ルツボの構造(溶融部の形状、ノズル部の形状)、育成温度、単結晶育成部の温度勾配等の多数の因子によって決定される。しかし、例えばこの差を大きくすると、育成速度が大きくなり、この差を小さくすると、ノズル部の先端面の溶融物に加わる重力の影響が一層少なくなり、液垂れが発生しにくくなる。このため、ノズル部の先端面の高さを0としたときの、ルツボ内の溶融物の液面の高さを、-10mm以上、50mm以下とすることが好ましい。ここで、溶融物の液面の高さを50mm以下とすることによって、前記した育成状態の制御が一層容易になる。一方、ノズル部の先端面の高さがルツボ内の溶融物の液面の高さよりも高い場合にも、この差が10mm以下であれば、ノズル部内の毛管現象によって溶融液が連続的に供給される。なお、ノズル部の先端面は、ルツボ内の溶融物の底面よりも低い位置に設けることも可能である。

【0028】この態様においては、更に、ルツボが収容されている溶融炉と、単結晶育成部が設けられている育成炉とを断熱する断熱壁を備え、この断熱壁に設けられた貫通穴にノズル部を挿通することができる。これによって、ルツボ内の溶融物を十分に高温で溶融させることができると共に、単結晶育成部の温度とルツボ内の溶融物との温度差を自由に制御し、ノズル部を流れてきた溶融物が単結晶育成部で急速に冷却されるようにすることができる。

【0029】本発明の製造装置においては、ルツボの加熱方法は特に限定されない。しかし、単結晶製造装置の周囲を囲むように、加熱炉を設けることが好ましい。ルツボの下方へと向かって延びるノズル部を設ける態様においては、加熱炉を上側炉と下側炉とに分離し、ルツボを上側炉によって包囲し、この上側炉の方を相対的に高温で発熱させて、ルツボ内の粉末の溶融を助けることが好ましい。これに対してノズル部の周囲に下側炉を設置し、この下側炉の方の温度を相対的に低くすることによって、ノズル部の下端部の単結晶育成部における温度勾配を大きくすることが好ましい。

【0030】更に、ルツボ内での粉末の溶融の効率を向

8

上させるためには、ルツボの外側の加熱炉のみによってルツボを加熱するよりも、ルツボ自体を導電性材料によって形成し、このルツボに電力を供給することによって、ルツボを発熱させることが好ましい。更に、ノズル部内を流れる溶融物の溶融状態を保持するためには、ノズル部を導電性材料によって形成し、このノズル部に電力を供給することによって発熱させることが好ましい。または、ノズル部、ルツボ部の各温度を高周波加熱によって制御することもできる。

10 【0031】そして、特に単結晶育成部における温度勾配を大きくするためには、ルツボの通電機構とノズル部の通電機構とを分離し、独立に制御できるようにすることが好ましい。

【0032】こうした導電性材料としては、特に耐食性の観点から、白金、白金-金合金、白金-ロジウム合金、白金-イリジウム合金、イリジウム等の材料が好ましい。

20 【0033】ただし、白金等の耐食性金属は、いずれも抵抗率が比較的に低いので、これに電力を供給して有効に発熱させるためには、ノズル部の厚さを小さくすることによって、その抵抗値をある程度以上大きくする必要がある。例えば、白金によってノズル部を形成した場合には、100~200 μ m程度の薄膜によって形成する必要があった。しかし、このように薄い膜によってノズル部を形成すると、構造的に弱くなり、ノズル部が変形して、安定した単結晶の生産が困難になる場合があった。

【0034】そこで、ノズル部を包囲するように抵抗発熱材を設置し、抵抗発熱材に対して電力を供給することによってこの抵抗発熱材を発熱させることができる。この場合には、ノズル部の方を上述のように耐食性金属によって形成し、これに通電して発熱させることもできるが、電力を供給しなくともよい。このように、ノズル部を包囲する抵抗発熱材の方に主要な加熱機能を付与すれば、ノズル部に要求される発熱の負荷は小さくなり、またノズル部は発熱させなくとも良くなるので、ノズル部の方を厚くする(例えば300 μ m以上)ことによって、ノズル部の機械的強度を向上させることができ、量産に適した装置とすることができる。

40 【0035】更に、本発明の製造装置によれば、ルツボに対して原料を連続的に、または間欠的に供給することができる。なぜなら、ルツボに対して原料を供給すると、その原料の溶解熱によって、ルツボ内の熱的状态に変動が発生し、単結晶の組成の変動等がこれによって発生する。しかし、本発明によれば、ルツボ内でこうした熱的変動が発生しても、単結晶育成部への熱的影響は少なく、かつ単結晶育成部では平衡状態ではなく、速度論的状态なので、熱的変動の影響をますます受けにくい。

50 【0036】本発明は、単結晶ファイバーの製造だけでなく、単結晶からなる板状体ないしプレートの製造に対

9

しても、良好に適用することができる。具体的なプレートの形成方法は後述する。

【0037】KLN単結晶は、最近、光材料として注目を集めており、特に半導体レーザー用の青色光第二高調波発生(SHG)素子の単結晶として注目されている。これは、390nmの紫外光領域まで発生することが可能であるので、こうした短波長の光を利用することで、光ディスクメモリー用、医学用、光化学用、各種光計測用等の幅広い応用が可能である。また、KLN単結晶は、電気光学効果も大きいので、そのフォトリフレクティブ効果を利用した光記憶素子等にも適用できる。

【0038】以下、図面を参照しつつ、更に詳細に本発明の実施例を説明する。図1は、単結晶育成用の製造装置を示す概略断面図であり、図2(a)~(c)は、そのノズル部の先端部分の状態を説明するための概念図である。

【0039】炉体の内部には、ルツボ7が設置されている。ルツボ7およびその上側空間5を包囲するように、上側炉1が設置されており、上側炉1内にはヒーター2が埋設されている。ルツボ7の下端部から下方向へと向かってノズル部13が延びており、ノズル部13の下端部に開口13aが形成されている。ノズル部13およびその周囲の空間6を包囲するように下側炉3が設置されており、下側炉3の中にヒーター4が埋設されている。ルツボ7およびノズル部13は、いずれも耐食性の導電性材料によって形成されている。むしろこの加熱炉の形態自体は、種々変更することができ、例えば図1においては加熱炉を2ゾーンに分割しているが、加熱炉を3ゾーン以上に分割することもできる。

【0040】ルツボ7の位置Aに対して、電源10の一方の電極が電線9によって接続されており、ルツボ7の下端Bに対して、電源10の他方の電極が接続されている。ノズル部13の位置Cに対して、電源10の一方の電極が電線9によって接続されており、ノズル部13の下端Dに対して他方の電極が接続されている。これらの各通電機構は、共に分離されており、独立してその電圧を制御できるように構成されている。

【0041】更にノズル部13を包囲するように、間隔を置いて、空間6内にアフターヒーター12が設けられている。ルツボ7内で、取り入れ管11が上方向へと向かって延びており、この取り入れ管11の上端に取り入れ口22が設けられている。この取り入れ口22は、熔融物8の底部から若干突き出している。

【0042】なお、炉体(発熱体と耐火物)によってノズル部分の温度勾配が最適化されている場合には、アフターヒーター12は必ずしも必要ではない。

【0043】この熔融物の取り入れ口は、ルツボの底部から突き出さないように、ルツボの底に形成することもできる。この場合には、取り入れ管11は設けない。しかし、長期間にわたってこのルツボを使用すると、熔融

10

物内の不純物が徐々にルツボの底部に溜まっていく場合がある。本実施例におけるように、取り入れ管11の上端に取り入れ口22を設けることによって、ルツボの底部に不純物が溜まっても、取り入れ管11が底部から突き出していることから、底部の不純物が取り入れ口に入りにくい。

【0044】上側炉1、下側炉3およびアフターヒーター12を発熱させて空間5、6の温度分布を適切に定め、熔融物の原料をルツボ7内に供給し、ルツボ7およびノズル部13に電力を供給して発熱させる。この状態では、図2(a)に示すように、ノズル部13の下端部にある単結晶育成部35では、開口13aから熔融物8が僅かに突出し、その表面張力によって保持されて、比較的平坦な表面17が形成されている。

【0045】ノズル部13内の熔融物8に対して加わる重力は、ノズル部13内の壁面に対する熔融物の接触によって大きく減少している。特に、ノズル部13の内径を0.5mm以下とすることによって、前記したように均一な固相液相界面を形成することができた。

【0046】この状態で、種結晶15を矢印Eで示すように上方向へと移動させ、種結晶15の端面15aを表面17に対して接触させる。次いで、図2(b)で示すように、種結晶15を下方向へと引下げる。この際、種結晶15の上端部と、ノズル部13から下方向へと引き出されてくる熔融物8との間には、均一な固相液相界面(メニスカス)19が形成される。

【0047】この結果、図1に示すように、種結晶15の上側に単結晶ファイバー14が連続的に形成され、下方向へと向かって引き出されてくる。本実施例では、この種結晶15および単結晶ファイバー14を、ローラー16によって送っている。

【0048】一方、従来のルツボを使用しつつ、これに投入する粉末の量を増加させた場合には、図2(c)に示すように、ノズル部13の開口13aから下方向へと向かって、熔融物8による膨張部分20が形成される。この状態で種結晶15の端面15aを熔融物8に対して接触させると、良好な固相液相界面が形成されない。

【0049】図3に示す製造装置は、図1に示す製造装置とほぼ同一のものであるので、図1のものと同じ機能部材に同じ符号を付け、その説明は図1における説明を援用することにする。ただし、図3の製造装置においては、図1の装置において、ルツボ7自体に対しては電力を供給する機構を有していないので、ルツボ7自体を発熱させることはしない。しかし、この場合でも、上側炉1の温度を調整することによって、また必要に応じてルツボ7の周囲に、図示しない高周波発熱機構を設置することによって、ルツボ7内の原料を良好に熔融させることができる。

【0050】図4は、更に他の実施例に係る製造装置を概略的に示す概略断面図である。図1~図3の装置と同

1'1

じ部分には同じ符号を付け、その説明は省略する。また、図1、図3に示した上側炉、下側炉といった周辺部分は、図4においては図示を省略した。図4の装置においては、ルツボ7の上端Fと略中央部Gとに対して、電源10Aの電極が接続されており、ルツボ7の略中央部Gと下端部Hとに対して、電源10Bの電極が接続されており、ルツボ7の下端部Hとノズル部の上端部Iとに対して、交流電源10Cの電極が接続されている。ノズル部13に対しては、交流電源10が接続されている。これらの各通電機構は、共に分離されており、独立してその電圧を制御できるように構成されている。

【0051】図5は、更に他の実施例に係る製造装置におけるルツボの形態を概略的に示す概略断面図である。ルツボ7の下端部からノズル部24が延びており、ノズル部24の下端部に開口24aが形成されており、この開口24aから単結晶ファイバーまたはプレート14が引き出されている。ルツボ7内で、取り入れ管11が上方向へと向かって延びており、この取り入れ管11の上端に取り入れ口22が設けられている。

【0052】ルツボ7、取り入れ管11およびノズル部24は、いずれも耐食性の導電性材料によって形成されている。ルツボ7の上端Aと下端Bとに対して、電源10の電極が接続されている。ノズル部24の周囲を囲むように、円管形状の発熱体25が設置されている。発熱体25の上端Cに対して、電源10の一方の電極が電線9によって接続されており、発熱体25の下端Dに対して他方の電極が接続されている。これらの各通電機構は、共に分離されており、独立してその電圧を制御できるように構成されている。

【0053】また、ノズル部を加熱するために、その周囲に、図示しない高周波発熱機構を設置し、これを精密に制御することによって、単結晶育成を行うことも可能であった。

【0054】なお、ノズル部13に対して直流電源を接続すると、イオン化した熔融物の電気分解によって気泡が発生する場合がある。この場合には、ノズル部に対しては交流電源を接続する必要がある。しかし、本実施例のように、ノズル部の周囲に円管形状の発熱体25を設置した場合には、この発熱体25に対して直流電源を接続することも可能になる。

【0055】図6は、更に他の実施例の製造装置で使用するルツボ26を概略的に示す概略断面図である。このルツボ26の本体28の下端部から下方向へと向かってノズル部13が延びており、これと反対側に上方向へと向かって、取り入れ管11Aが延びている。ルツボ26の本体28内において、平面的に見て円形の隔壁27が、本体28の外壁と取り入れ管11Aとの間に設置されている。隔壁27は、図示しない部分で本体28の外壁に対して固定することができるが、ルツボの外部の部材に対して隔壁27を取りつけることもできる。

12

【0056】隔壁27の下端部は本体28の底29に接触しておらず、このため隔壁27と本体28との間に隙間39が生じている。従って、隔壁27の外側の原料供給口37から空間38へと原料を供給すると、この原料は空間38内で熔融し、この熔融物が空間38から隙間39を通過し、空間40を上昇し、取り入れ口22から取り入れ管11A内へと入る。

【0057】白金等の貴金属からなる材料を加工することによって、内径0.2mm以下のノズル部を形成することは、一般には困難であり、または高コストである。そこで、本発明者はこうした内径0.2mm以下の微細径ノズルについても、次の方法で形成できることを見いだした。

【0058】即ち、耐食性金属や耐食性セラミックスからなる耐食性部材、好ましくは平板に溝を形成し、この平板を他の耐食性部材、好ましくは平板と貼り合わせたり、接合することによってノズル部を形成した。このノズル部内では、前記の溝が、細長い微細径の熔融物流通孔となる。

【0059】この際、両方の平板に前記の溝を形成し、両方の平板を貼り合わせるときにこれらの溝を一体化させることで、熔融物流通孔を形成することができる。または、一方の平板に前記の溝を形成し、他方の平板は平坦なままに放置し、両方の平板を貼り合わせるときに、一方の平板上に形成された前記溝によって、熔融物流通孔を形成することができる。

【0060】更に、ノズル部に複数列の溝を形成し、各溝によって各熔融物流通孔を形成し、各熔融物流通孔から同時に熔融物を流しだすことによって、後述するように単結晶プレートを形成することができた。

【0061】これらの場合において、各溝の幅は0.01mm~0.5mmとすることが好ましく、各溝の間隔は0.1~1.0mmとすることが好ましい。また、溝の断面形状は、四角形、V字形状、半円形等とすることができる。

【0062】具体的には、図7(a)に示すように、細長い平板41を準備し、図7(b)に示すように、この平板41の長手方向に延びるように、細長い溝42を形成する。こうした溝42を各平板41に形成し、図7

(c)に示すように、各平板41を貼り合わせて、ノズル部43を形成し、ノズル部43の中に熔融物流通孔44を形成する。図7(d)に示すように、ルツボ45の底部45aに、ノズル部43が接合されており、ノズル部43の熔融物流通孔44内を熔融物が流下する。こうした方法であれば、単結晶ファイバーを形成するための内径0.2mm以下のノズル部を、容易に製造することができる。むしろ、このノズル部の内径を0.2mm以上とすることもできる。

【0063】次に、単結晶プレートを製造するための具体的なノズル部の形態について説明する。本発明者は、

13

μ引下げ法において、ノズル部の先端に、単結晶プレートの横断面に対応する平面形状の平坦面を形成し、このノズル部に複数列の熔融物流通孔を形成し、各熔融物流通孔から同時に熔融物を引き下げ、各流通孔から引き下げられた熔融物を平坦面に沿って一体化することによって単結晶プレートを形成できることを確認した。

【0064】この態様においては、ノズル部の全体を平板形状とすることができる。また、管状のノズル部の先端に拡張部を設け、この拡張部の先端面を前記のような平坦面とすることができる。または、ノズル部を複数の管状部材によって構成し、各管状部材を互いに接合して一体化し、各管状部材の先端面によって一体の平坦面を形成することができる。

【0065】例えば、図8(a)に示すように、平板46に複数列の細長い溝47を、互いに平行となるように形成する。図8(b)に示すように、各平板46を貼り合わせて、平板形状のノズル部48を形成し、ノズル部48の中に複数列の熔融物流通孔49を形成する。50は継ぎ目である。

【0066】図8(c)に示すように、長方形のルツボ52の底部に、ノズル部48が接合されている。このルツボ52内の熔融物は、ノズル部48の各熔融物流通孔49内を流下し、各熔融物流通孔49から流れだす。このとき、各熔融物流通孔から流れだした熔融物が、ノズル部48の平坦面48a上で一体となって流れ、この平坦面48aの直下で固相となるが、これによってプレート状の単結晶53がノズル部48の下方へと向かって引き出される。こうした方法であれば、単結晶プレートを形成するための内径の小さなノズル部を、容易に製造することができる。

【0067】また、図9に示す実施例においては、ノズル部71を、複数の管状部材55によって形成した。各管状部材55を一列に配列し、各管状部材55の外周面が連続するように設置した。ただし、図9においては、ルツボの部分は図示を省略したが、例えば図8(c)に示すようなルツボを使用することができる。各管状部材55の中には、熔融体の流通孔54が形成されており、各流通孔54は各管状部材55の下端の底面55aに開口している。

【0068】ルツボ内の熔融物は、各管状部材55の各流通孔54内を流下し、各流通孔54から底面55aへと流れだす。このとき、各流通孔54から流れだした熔融物は、管状部材の各底面からなる平坦面72上で一体となって流れ、この平坦面72の直下で固相となる。これによって、プレート状の単結晶53が、ノズル部71の下方へと向かって引き出される。

【0069】また、ノズル部の先端に拡張部を設けることができる。即ち、ノズル部を白金等の高融点金属によって形成した場合に、ノズル部に通電して発熱させるためには、ノズル部の厚さを0.2mm以下とすることが

14

好ましい。また、ノズル部の内部の流通孔の直径にも上限がある。このためにノズル部の外径には制限がある。一方、ノズル部から引き下げられるファイバーの直径は、通常はノズル部の外径以下である。この結果、ノズル部の外径が、所望のファイバーの外径よりも小さくなる場合があり、この場合にはファイバーを引き下げることができなくなる。この問題を解決する手段として、ノズル部を、外径が相対的に小さい本体と、本体の先端に設けられた外径が相対的に大きい拡張部とによって構成することができる。

【0070】図10は、本発明のこの態様に係る装置を概略的に示す概略的断面図である。ルツボ7の下端部からノズル部58が延びている。ノズル部58は、ノズル部の本体56と、本体56の下端部にある拡張部57とを備えている。拡張部57内に単結晶育成部35が設けられている。拡張部57の開口57aから単結晶ファイバー14が矢印Jのように引き出されている。ルツボ7、取り入れ管11、ノズル部の本体56、拡張部57は、いずれも耐食性の導電性材料によって形成されている。ルツボ7の上端Aと下端Bとに対して、電源10の電極が接続されている。また、ノズル部の本体56には、例えばCおよびDにおいて電源10からの電線9が接続されている。

【0071】次に、管状のノズル部の先端に拡張部を設け、この拡張部の先端面を前記のような平坦面とし、この平坦面に沿って単結晶プレートを引き下げる態様について例示する。図11は、この態様に係る装置を概略的に示す概略的断面図である。ルツボ7の下端部からノズル部が延びている。ノズル部の本体59の中には熔融物の流通孔59aがあり、下端に開口59bが形成されている。

【0072】本体59の下に拡張部60が接合されている。拡張部60の外殻60aは略平板形状をしており、外殻60aの中に図面において水平方向に広がる流通孔60cが形成されている。また、多数の垂直方向に延びる流通孔60bが外殻60aの中に形成されており、各流通孔60bは互いに水平に、かつ所定間隔をもって規則的に形成されている。各流通孔60bの先端側にそれぞれ開口60dが形成されている。拡張部60の下側には平坦面61が形成されている。

【0073】ルツボ7内の熔融物は、ノズル部の本体59の流通孔59a内を流下し、流通孔60cを水平方向に流れ、各流通孔60bを通り、開口60dから流れだす。各開口60dから流れだした熔融物が、平坦面61上で一体となって流れ、この平坦面61の直下で固相となり、これによってプレート状の単結晶53がノズル部の下方へと向かって引き出される。

【0074】図12は、本発明の更に他の態様に係る単結晶育成用の製造装置を示す概略断面図であり、図13は、図12の装置を概略的に示す平面図である。熔融炉

15

66の内部に略円筒形状のルツボ63が設置されており、ルツボ63を例えば3方向から包囲するように加熱装置65A、65Bおよび65Cが設置されている。ルツボ63の中には熔融物8が収容されている。ルツボ63の位置Aに対して、電源10の一方の電極が電線9によって接続されており、ルツボ63の下端Bに対して、電源10の他方の電極が接続されている。ルツボ63の底壁63bの形態は本実施例では平板形状としたが、この形態は種々変更できる。

【0075】ルツボ63が設置されている熔融炉66は、断熱壁68によって育成炉に対して区切られている。ルツボ63の側壁63aにノズル部64が設けられている。ルツボおよびノズル部は、いずれも耐食性の導電性材料によって形成されている。ノズル部64は、側壁63aから水平方向に突出する水平部64a、この水平部64aから垂直方向に延びる垂直部64b、断熱壁68の貫通孔68a内に挿通されている挿通部64c、および、挿通部64cの先端から下方向へと延びている先端部64dを備えている。即ち、ノズル部64は、ノズル部とルツボとの結合部分77から見て上方へと延びる垂直部64bを備えている。ノズル部64の所定箇所、例えばL、Mに電源10を接続し、ノズル部64を発熱させるようにしておく。

【0076】ここで、ノズル部64のルツボ63からの突出位置は、熔融物の液面30とルツボの底面73との間で、両者の中間以下の高さに設けることが好ましい。なぜなら、特にルツボ内に継続的に、または間欠的に原料を供給する場合には、熔融物8の液面の近くでは、組成の微小な変動が起こりやすく、酸化単結晶の組成に影響する可能性があるが、前記のノズル部の突出位置を、熔融物の液面30とルツボの底面73との中間以下の高さに設けることによって、この原料の供給に伴う組成への影響を防止できるからである。

【0077】加熱装置65A、65Bおよび65Cを発熱させ、かつルツボに通電して発熱させることによって、ルツボ内の原料を熔融させる。ノズル部64に通電してノズル部64内の温度分布を適切に定め、ノズル部64内で熔融物が滞留しないようにする。これと共に、断熱壁68の厚さおよび材質、ヒーター67の温度、アフターヒーター12の温度を適切に定めることによって、特に単結晶育成部35の近辺の温度分布を最適化する。これによって、ノズル部64の開孔76から単結晶ファイバーまたはプレート14を引き下げる。本実施例では、この種結晶15および単結晶ファイバー等14を、ローラー16によって送る。

【0078】図12、図13に示すような単結晶製造装置においても、前記したように、少なくともノズル部の先端に平坦面を設け、この平坦面に沿って単結晶プレートを引き下げるようにすることができる。この場合にも、前記したように、板状のノズル部を使用することも

16

可能である。ただし、本態様においては、ノズル部それ自体を屈曲させることによって、ノズル部の引出し口がルツボの底面よりも高い位置に位置するようにしている。この際、板状のノズル部を、例えば図12、図13に示すように屈曲させることも、製造上実施可能である。

【0079】また、ノズル部の本体それ自体の形態は、例えば図12に示すような管状とし、この管状のノズル部本体の先端に拡張部を設け、この拡張部の先端面を前記のような平坦面とし、この平坦面に沿って単結晶プレートを引き下げることができる。この態様について、図14を参照しつつ、例示する。

【0080】図14は、図12および図13に示す単結晶製造装置において、他のノズル部を使用した場合のノズル部の先端部の周辺を、育成炉側から見たときの部分断面図である。本実施例の製造装置のルツボ63、熔融炉等については、図12、図13に示すものと同じである。ノズル部の本体69は、貫通孔68aの外側では垂直方向下向きに形成されており、本体69に拡張部60が接合されている。本体69の中には流通孔69aがあり、下端に開口69bが形成されている。

【0081】拡張部60の形態は、図11に示したものと同じである。ルツボ7内の熔融物は、ノズル部の本体69の流通孔内を流下し、流通孔60cを水平方向に流れ、各流通孔60bを通り、開口60dから流れだす。各開口60dから流れだした熔融物が、平坦面61上で一体となって流れ、この平坦面61の直下で固相となり、これによってプレート状の単結晶53がノズル部の下方へと向かって引き出される。

【0082】

【実施例】以下、更に具体的な実験結果について述べる。

（実施例1）図1に示すような単結晶製造装置を使用し、本発明に従ってKLN単結晶ファイバーを製造した。ただし、ノズル部としては、図10に示す形態のノズル部58を使用した。上側炉1と下側炉3とによって炉内全体の温度を制御した。ノズル部58に対する電力供給とアフターヒーター12の発熱とによって、単結晶育成部35近辺の温度勾配を制御できるように構成した。単結晶ファイバーの引下げ機構としては、垂直方向に2~100mm/時間の範囲内で、引下げ速度を均一に制御しながら、単結晶ファイバーを引き下げる機構を搭載した。

【0083】炭酸カリウム、炭酸リチウムおよび酸化ニオブを、30:20:50の組成比率で調合して原料粉末を製造した。この原料粉末約50gを、白金製のルツボ7内に供給し、このルツボ7を所定位置に設置した。上側炉1内の空間5の温度を1100~1200℃の範囲に調整し、ルツボ7内の原料を融解させた。下側炉3内の空間6の温度は、500~1000℃に均一に制御

17

した。ルツボ7、ノズル部58およびアフターヒーター12に対して所定の電力を供給し、単結晶成長を実施した。この際、単結晶育成部の温度を1050℃～1150℃とすることができ、単結晶育成部における温度勾配を10～150℃/mmに制御することができた。

【0084】ノズル部58の外側および内側の横断面の形状は円形とした。このうち、本体56の外径は0.4mmとし、内径は0.2mmとし、長さは20mmとした。拡張部57の外径は1.0mmとし、内径は0.2mmとし、長さは2mmとした。ルツボ7の平面形状は円形とし、その直径は30mmとし、その高さは30mmとした。この状態で、20mm/時間の速度でa軸方向に単結晶ファイバーを引き下げたところ、良好なKLN単結晶ファイバーを引き下げることが判明した。また、これと同様にして、c軸方向にも単結晶ファイバーを引き下げることができた。

【0085】更に、こうして育成した、縦1mm、横1mm、長さ100mmの単結晶ファイバーについて、この単結晶ファイバーを長さ方向（育成した方向）に見たときの組成分布について検査した。具体的には、SHG位相整合波長を単結晶ファイバーの長さ方向の各部分に対して照射し、その出力光の波長を測定した。KLN単結晶の組成が僅かでも変動すれば、その組成変動によって、SHG位相整合波長に変化が生じてくる。

【0086】この測定を実施したところ、1nm以下の精度、即ち、組成に換算すると0.01mol%以下の、KLN単結晶としてかつてない高い精度で、組成を制御することができた。また、その波長変換効率も、ほぼ±2%以下の測定誤差の範囲内で、理論値とほぼ同一の測定値が得られた。

【0087】（実施例2）実施例1と同様にして、KLN単結晶ファイバーを育成した。ただし、ルツボ7へと間欠的に原料を投入する原料供給機構を炉内に設けた。また、炉の下に単結晶ファイバーを間欠的に所定長さで切断する機構を設けることによって、連続的に単結晶ファイバーを育成した。単結晶ファイバーの育成が進行してくるにつれて、育成した単結晶の量およびルツボ7から揮発した成分の量に相当する量の原料粉末を、ルツボ7内へと供給した。こうして、長さほぼ10mの単結晶ファイバーを連続的に形成し、その組成変動を、実施例1と同様の方法で測定した。この結果、ほぼ10mの長さの全長にわたって、その組成変動を0.01mol%以下に抑制することに成功した。

【0088】（実施例3）図8示すようなノズル部48およびルツボ52を使用し、厚さ1mm、幅30mmのKLN単結晶プレートを引き下げることに成功した。ただし、平板46としては寸法30mm×30mm×0.6mmの白金板を使用した。この白金板に、ダイシング加工によって溝47を形成した。ただし、溝47の間隔は5mmとし、溝47の幅は0.1mmとした。2枚の

18

白金板を接合することによって、厚さ1.2mmの平板形状のノズル部を形成した。図8(a)～(c)を参照しつつ説明したようにして、溶融物を各溶融物流通孔から流した。単結晶プレートの内部でのSHG位相整合波長と変換効率とを測定したところ、前記した単結晶ファイバーの場合と同様の値が得られた。

【0089】（実施例4）LiNbO₃内にネオジムを固溶させた単結晶を育成する方法に対して、本発明を適用した。ただし、この系においては、例えばCZ法を使用した場合には、ネオジムの固溶量は0.3mol%程度である。

【0090】酸化ネオジム、炭酸リチウム、酸化ニオブをmol比率で1:49:50の組成比率に調合し、原料粉末を製造した。実施例1と同様の単結晶ファイバー製造装置を使用した。上記の原料粉末約50gをルツボ7内に収容した。上側炉1内の空間5の温度を1250～1350℃の範囲に調整し、ルツボ7内の原料を融解させた。下側炉3内の空間6の温度は、500～1200℃に均一に制御した。ルツボ7、ノズル部13およびアフターヒーター12に対して所定の電力を供給し、単結晶成長を実施した。

【0091】この際、単結晶育成部の温度を1200℃～1300℃とし、単結晶育成部における温度勾配を10～150℃/mmに制御した。この状態で、20mm/時間の速度で単結晶ファイバーを引き下げたところ、良好なNd-LiNbO₃単結晶ファイバーを引き下げることが判明した。

【0092】更に、こうして育成した、縦1mm、横1mm、長さ100mmの単結晶ファイバーについて、この単結晶ファイバーを長さ方向（育成した方向）に見たときの組成分布について、EPMAによって元素分析した。この結果、原料粉末における組成ではネオジムの比率を1.0mol%にしたが、単結晶ファイバーでは、1.0mol%に対して±2%の検出限界以下の精度で、組成が制御されていたことが判明した。また、この単結晶を用いて、Ndのレーザー発振実験を行ったところ、CZ法によって製造した試料に比べて、3倍以上の出力を得ることができ、その波長特性もシャープであった。

【0093】（実施例5）図12および図13に示すような単結晶製造装置を使用し、前述した方法に従ってKLN単結晶ファイバーを製造した。炭酸カリウム、炭酸リチウムおよび酸化ニオブを、30:20:50の組成比率で調合して原料粉末を製造した。この原料粉末約50gを、白金製のルツボ63内に供給し、このルツボを所定位置に設置した。加熱装置65A、65B、65Cによって熔融炉66内の温度を制御し、加熱装置67によって育成炉70側の温度を制御した。ノズル部64に対する電力供給とアフターヒーター12の発熱とによって、単結晶育成部35近辺の温度勾配を制御できるよう

1'9

に構成した。単結晶ファイバーの引下げ機構としては、垂直方向に2~100mm/時間の範囲内で、引下げ速度を均一に制御しながら、単結晶ファイバーを引き下げる機構を搭載した。

【0094】溶融炉の内部は1100℃~1200℃に制御し、ルツボ内の原料を融解させた。育成炉70の温度は、500~1000℃に均一に制御した。ルツボ63、ノズル部64およびアフターヒーター12に対して所定の電力を供給し、各部分における温度勾配を最適化し、単結晶の育成を実施した。この際、単結晶育成部35の温度を1050℃~1150℃とし、単結晶育成部における温度勾配を10~150℃/mmに制御することができた。

【0095】ノズル部64の横断面の外形および内形はいずれも円形とし、外径は1mmとし、内径は0.8mmとし、長さは約50mmとした。ルツボ63の溶融物の液面30と底面73との中間付近からノズル部64を水平方向へと引き出した。ルツボ63の平面形状は円形とし、その直径は30mmとし、その高さは30mmとした。この状態で、20mm/時間の速度でa軸方向に単結晶ファイバーを引き下げたところ、良好なKLN単結晶ファイバーを引き下げることが判明した。また、これと同様にして、c軸方向にも単結晶ファイバーを引き下げることができた。

【0096】更に、こうして育成した、縦1mm、横1mm、長さ100mmの単結晶ファイバーについて、この単結晶ファイバーを長さ方向（育成した方向）に見たときの組成分布について、実施例1と同様にして試験した。この結果、1nm以下の精度、即ち、組成に換算すると0.01mol%以下の、KLN単結晶としてかつてない高い精度で、組成を制御することができた。また、その波長変換効率も、ほぼ±2%以下の測定誤差の範囲内で、理論値とほぼ同一の測定値が得られた。

【0097】（実施例6）実施例5と同様にして、KLN単結晶ファイバーを育成した。ただし、ルツボ63へと間欠的に原料を投入する原料供給機構を炉内に設けた。また、アフターヒーターの下に、単結晶ファイバーを間欠的に所定長さで切断する機構を設けることによって、連続的に単結晶ファイバーを育成した。

【0098】単結晶ファイバーの育成が進行してくるにつれて、ルツボ内の溶融物の量が減少してくる。ここで、溶融物の液面がノズル部の先端に対して0.5mm±0.1mm程度高い位置に位置するように、原料粉末をルツボ内へと供給した。こうして、長さほぼ10mの単結晶ファイバーを連続的に形成し、その組成変動を、実施例1と同様の方法で測定した。この結果、ほぼ10mの長さの全長にわたって、その組成変動を0.01mol%以下に抑制することに成功した。

【0099】（実施例7）単結晶の育成を実施例5と同様にして実施し、図14に示すようなノズル部を使用

20

し、厚さ1mm、幅30mmのKLN単結晶プレートを引き下げることに成功した。先端部60を、高さ3mm、幅30mm、厚さ1mmの白金板によって形成した。各流通孔60bの間隔を3mmとし、各流通孔60bの各幅は0.5mmとした。

【0100】単結晶プレートの育成が進行してくるにつれて、ルツボ内の溶融物の量が減少してくる。ここで、溶融物の液面がノズル部の先端に対して2.0±0.1mm程度高い位置に位置するように、原料粉末をルツボ内へと供給した。単結晶プレートの内部でのSHG位相整合波長と変換効率とを測定したところ、前記した単結晶ファイバーの場合と同様の値が得られた。

【0101】（実施例8）LiNbO₃内にネオジムを固溶させた単結晶を育成する方法に対して、本発明を適用した。実施例5と同様の方法でこの単結晶を育成した。ただし、酸化ネオジム、炭酸リチウム、酸化ニオブをmol比率で1:49:50の組成比率に調合し、原料粉末を製造した。原料粉末約50gを白金ルツボ63内に収容した。溶融炉の内部は1250℃~1350℃に制御し、ルツボ内の原料を融解させた。育成炉70の温度は、500~1200℃に均一に制御した。ルツボ63、ノズル部64およびアフターヒーター12に対して所定の電力を供給し、各部分における温度勾配を最適化し、単結晶の育成を実施した。この際、単結晶育成部35の温度を1200℃~1300℃とし、単結晶育成部における温度勾配を10~50℃/mmに制御した。

【0102】この状態で、20mm/時間の速度で単結晶ファイバーを引き下げたところ、良好な単結晶ファイバーを引き下げることが判明した。

【0103】更に、こうして育成した、縦1mm、横1mm、長さ100mmの単結晶ファイバーについて、この単結晶ファイバーを長さ方向（育成した方向）に見たときの組成分布について、EPMAによって元素分析した。この結果、原料粉末における組成ではネオジムの比率を1.0mol%にしたが、単結晶ファイバーでは、1.0mol%に対して±2%の検出限界以下の精度で、組成が制御されていたことが判明した。また、この単結晶を用いて、Ndのレーザー発振実験を行ったところ、CZ法によって製造した試料に比べて、3倍以上の出力を得ることができ、その波長特性もシャープであった。

【0104】（比較実験1）従来の構造の製造装置を使用し、実験1と同様のKLN単結晶ファイバーを作成した。原料粉末の量は500mgとした。ルツボは白金によって作成した。上側炉と下側炉とによって炉内全体の温度を制御した。上側炉内の空間の温度を1100~1200℃の範囲に調整し、ルツボ内の原料を融解させた。下側炉3内の空間6の温度は、500~1000℃に均一に制御した。ルツボに対して電力を供給し、これによって引出し口からの単結晶の育成、引出しを制御し

21

ようと試みた。この状態で、20mm/時間の速度で単結晶ファイバーを引き下げたところ、KLN単結晶ファイバーを引き下げることができた。

【0105】こうして製造した、縦1mm、横1mm、長さ100mmの単結晶ファイバーについて、この単結晶ファイバーを長さ方向（育成した方向）に見たときの組成分布について、実験1と同様にして検査した。この結果、出力光の波長に、50nmの変動があった。これは、組成に換算すると1.0mol%を越えており、SHG素子用としては、実用上問題があるレベルであった。

【0106】（比較実験2）比較実験1において、ルツボから引き出された成分およびルツボから蒸発した成分の量に相当する量の原料粉末を、ルツボへと定期的に供給し、連続的に単結晶ファイバーを育成することを試みた。しかし、一度原料を供給すると、ルツボ内での熱平衡状態が大きく崩れたため、単結晶ファイバーの育成の継続は不可能になった。

【0107】（比較実験3）比較実験1において、ルツボの寸法を大きくし、ルツボに最初に投入する原料粉末の量を5gにまで増加させた。上側炉と下側炉とによって炉内全体の温度を制御し、ルツボに対して電力を供給し、これによって引出し口からの単結晶の育成、引出しを制御しようと試みた。

【0108】しかし、上側炉内の温度を500～900℃と低く調整すると、ルツボに対する電力供給量を多くして、ルツボ内の原料粉末の融解を促進する必要があるが、この出力を大きくすると熔融物が結晶化しなくなった。一方ルツボへの供給電力を小さくしていくと、引出し口から出る前に熔融物が固体化してしまった。このように、単結晶を引き出す条件を見いだすことはできなかった。

【0109】一方、上側炉の温度を900℃以上とすると、炉体からの熱輻射によって、結晶成長点である引出し口付近で、結晶化に必要な温度勾配を維持することはできなくなり、やはり単結晶ファイバーを引き下げることができなかった。

【0110】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、μ引出法によって酸化物単結晶を育成するのに際して、多量の原料を処理して連続的に多量の酸化物単結晶を引き下げて形成することができ、しかもこの酸化物単結晶の組成の変動等を防止して、高品質の酸化物単結晶を製造することができる。従って、本発明は、こうした酸化物単結晶のファイバーやプレートを量産する上で、きわめて重要な技術である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る、単結晶育成用の製造装置を示す概略断面図である。

【図2】（a）～（c）は、単結晶育成用の製造装置の

22

ノズル部13の先端部分の状態を説明するための概念図である。

【図3】本発明の他の実施例に係る、単結晶育成用の製造装置を示す概略断面図である。

【図4】本発明の更に他の実施例の製造装置において、ルツボおよびその電力供給機構の構成を概略的に示す概略断面図である。

【図5】本発明の更に他の実施例の製造装置において、ルツボおよびその電力供給機構の構成を概略的に示す概略断面図である。

【図6】本発明の更に他の実施例の製造装置において、ルツボの構成を概略的に示す概略断面図である。

【図7】（a）は、耐食性材料からなる平板41を示す平面図であり、（b）は、この平板41に溝42を形成した状態を示す平面図であり、（c）は、一対の平板41を接合することによって形成したノズル部43を示す断面図であり、（d）は、このノズル部43を取り付けたルツボ45を示す断面図である。

【図8】（a）は、耐食性材料からなる平板46に複数列の溝47を形成した状態を示す平面図であり、（b）は、一対の平板46を接合することによって形成したノズル部48を示す断面図であり、（c）は、このノズル部48を取り付けたルツボ45を示す断面図である。

【図9】複数の管状部材55からなるノズル部71を示す破断斜視図である。

【図10】ノズル部本体56の先端に、相対的に直径が大きい拡張部57を設けたノズル部58およびルツボの周辺を概略的に示す断面図である。

【図11】ノズル部の先端に、多数の流通孔を有する拡張部を設けた態様に係る装置を概略的に示す概略的断面図である。

【図12】本発明の更に他の態様に係る単結晶育成用の製造装置を示す概略断面図である。

【図13】図12の装置を概略的に示す平面図である。

【図14】図12および図13に示す単結晶製造装置において、他のノズル部を使用した場合のノズル部の先端部の周辺を、貫通孔68aに対して平行な方向から見たときの部分断面図である。

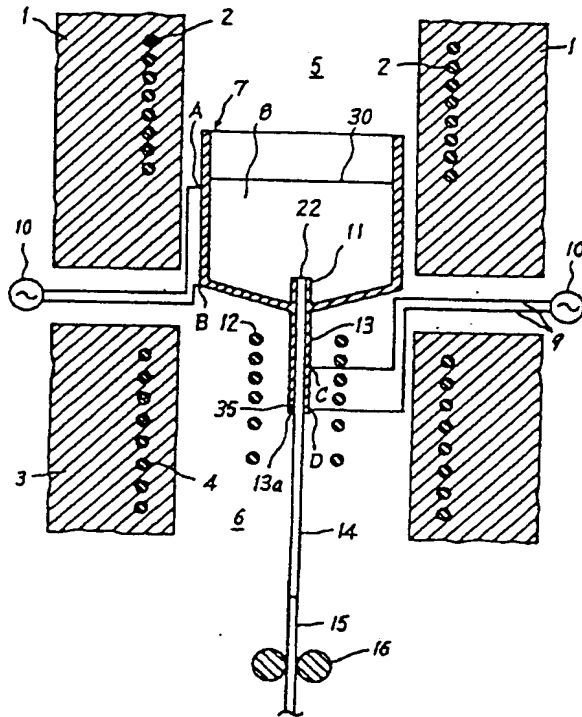
【符号の説明】

- 1 上側炉、2, 4 炉内のヒーター、3 下側炉、5 上側炉1内の空間、6 下側炉3内の空間、7, 26, 45, 52, 63 ルツボ、8 熔融物、10 交流電源（通電機構）、11 取り入れ管、12 アフターヒーター、13, 24, 43, 48, 58, 64 ノズル部、14 単結晶ファイバーないしプレート、15 種結晶、16 ローラー、19 固相と液相との界面、22 熔融物の取り入れ口、30 熔融物の表面、35 単結晶育成部、53 単結晶プレート、56 ノズル部58の本体、57 ノズル部58の拡張部、59 ノズル部の本

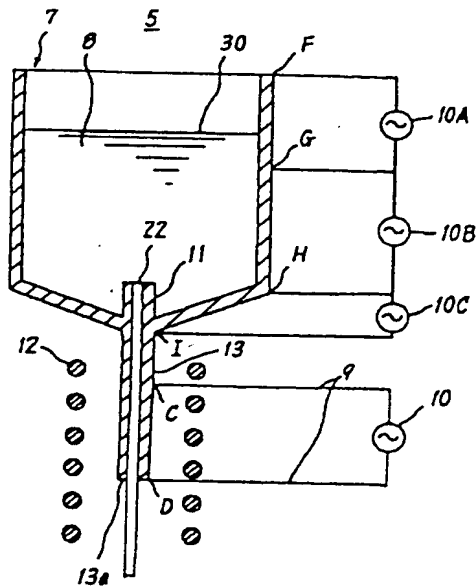
23
 体、60 拉張部、65A、65B、65C、67
 加熱装置、48a、61、72 平坦面、66 溶融
 炉、68 断熱壁、68a 断熱壁68の貫通孔、

24
 70 育成炉、73 ルツボの底面、75 ノズル
 部の先端面

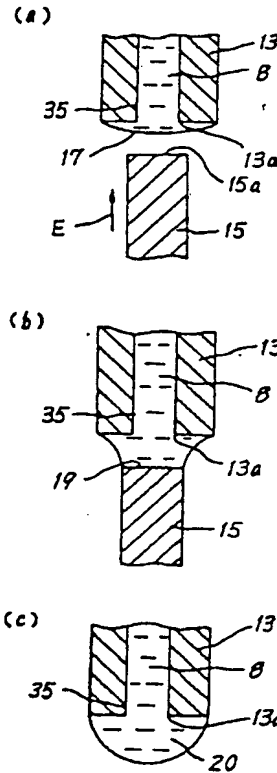
【図1】



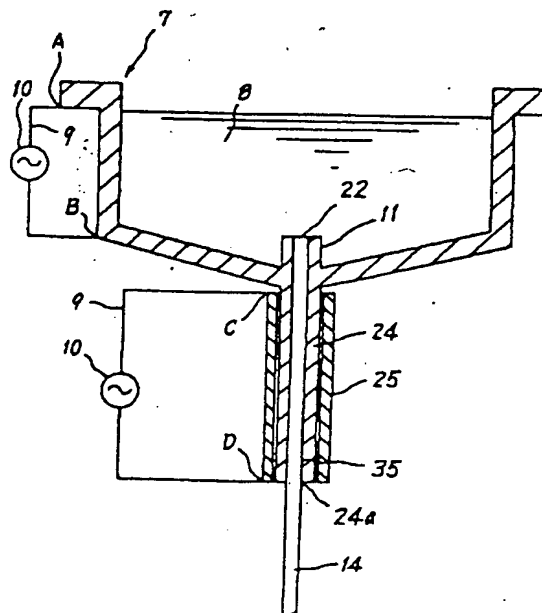
【図4】



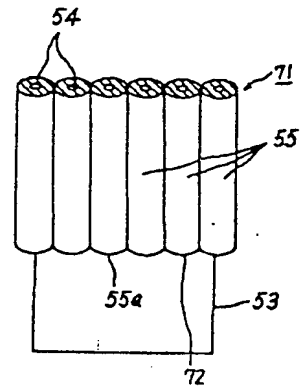
【図2】



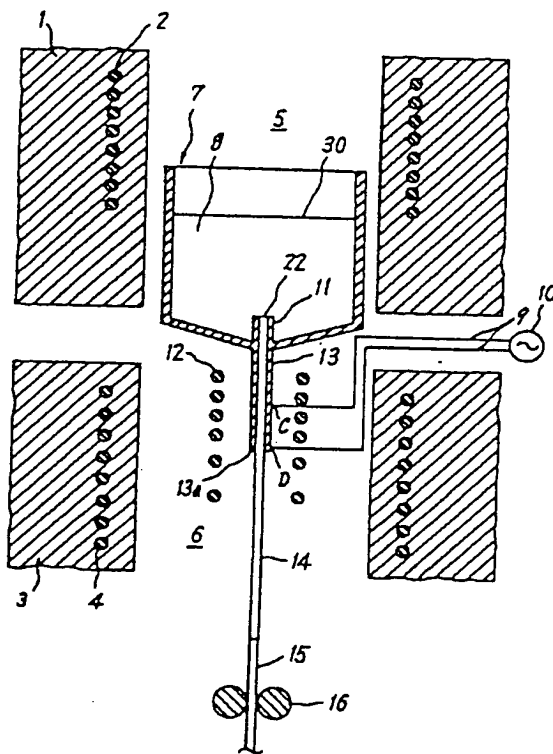
【図5】



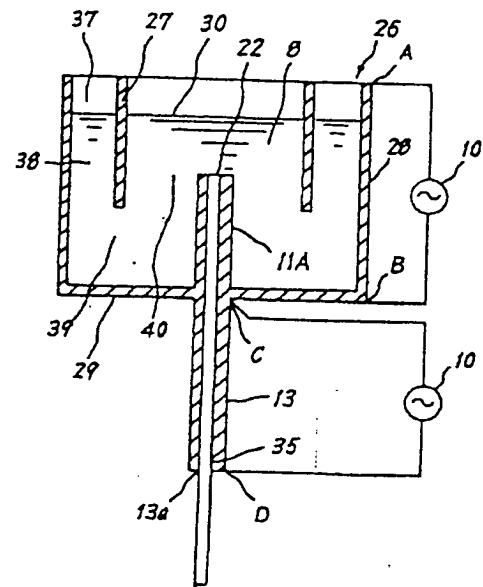
【図9】



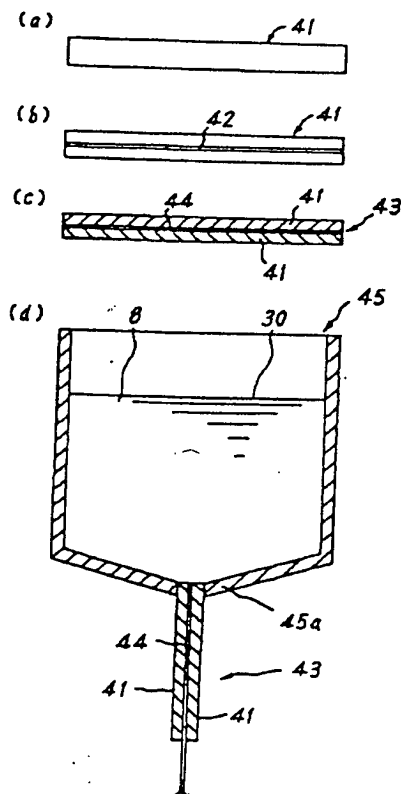
【図3】



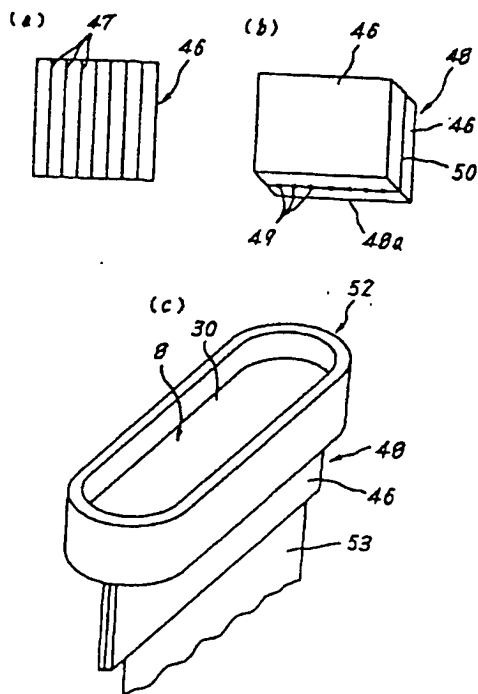
【図6】



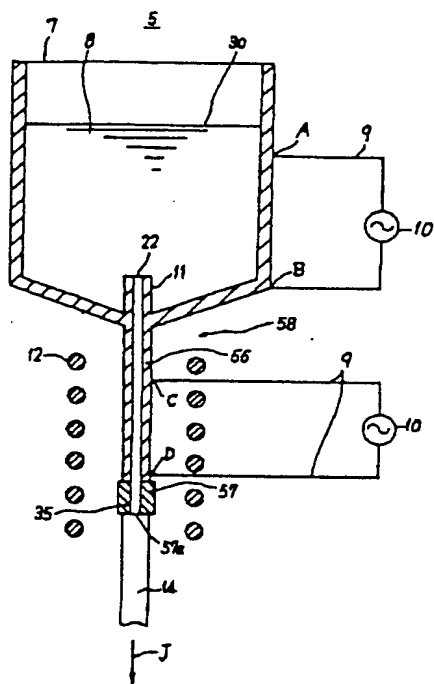
【図7】



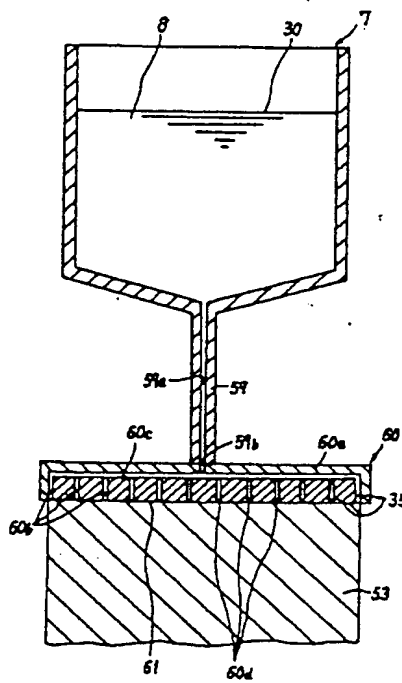
【図8】



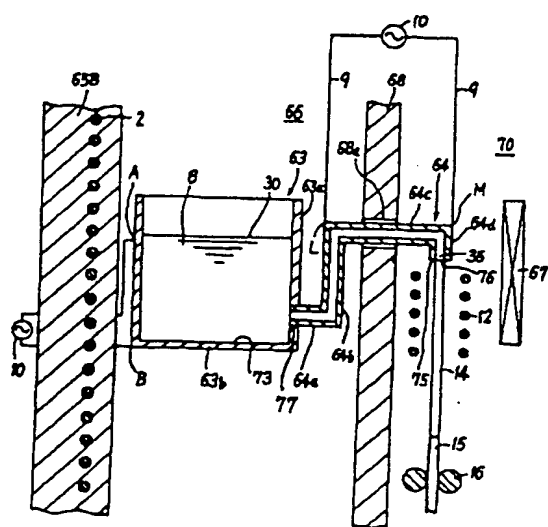
【図 10】



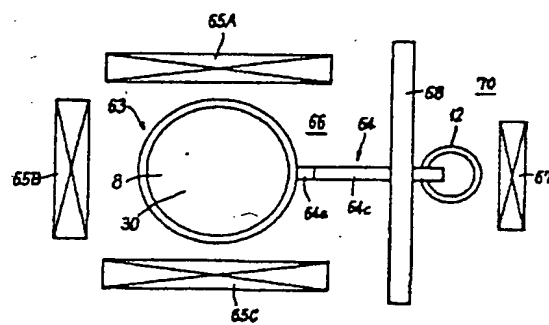
【図 1 1】



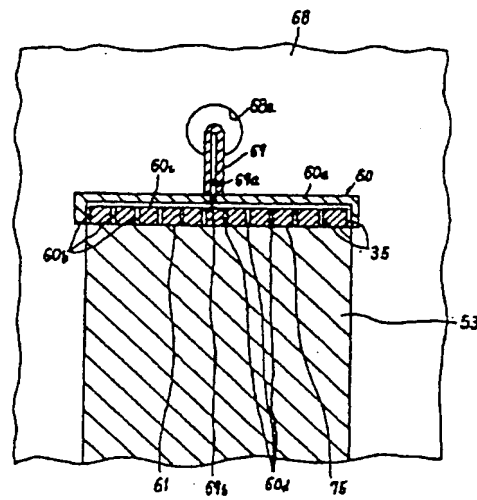
【圖 12】



【圖 13】



【図14】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸
C30B 29/60

識別記号

庁内整理番号
7202-4G

FI

C30B 29/60

技術表示箇所